



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21)(22) Заявка: **2009138751/12**, 19.03.2008(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
19.03.2008

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
21.03.2007 EP 07005853.2(43) Дата публикации заявки: **27.04.2011** Бюл. № 12(45) Опубликовано: **10.12.2012** Бюл. № 34(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: **US 20040020410 A1**, 05.02.2004. **WO**
2004083316 A1, 30.09.2004. **WO 2006029404 A1**,
16.03.2006. **SU 1786214 A1**, 07.01.1993.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: **21.10.2009**(86) Заявка РСТ:
EP 2008/053335 (19.03.2008)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2008/113839 (25.09.2008)

Адрес для переписки:

**129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"**

(72) Автор(ы):

**ГАНТЕНБАЙН Даниэль (СН),
ШЕЛКОПФ Йоахим (СН),
ГЕЙН Патрик А. С. (СН)**

(73) Патентообладатель(и):

ОМИА ДЕВЕЛОПМЕНТ АГ (СН)**(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ ОТ СМОЛЫ**

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к способу очистки водной среды от смолы. Природный карбонат кальция с активированной поверхностью или водную суспензию, включающую природный карбонат кальция с активированной поверхностью, с рН больше 6,0, измеренным при 20°C, добавляют в

среду. При этом природный карбонат кальция с активированной поверхностью представляет собой продукт реакции природного карбоната кальция с диоксидом углерода и одной или более кислотами. Предложенное изобретение обеспечивает улучшенную очистку водной среды от смолы. 4 н. и 21 з.п. ф-лы, 5 ил., 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
D21C 9/08 (2006.01)
D21H 21/02 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2009138751/12, 19.03.2008**

(24) Effective date for property rights:
19.03.2008

Priority:

(30) Convention priority:
21.03.2007 EP 07005853.2

(43) Application published: **27.04.2011 Bull. 12**

(45) Date of publication: **10.12.2012 Bull. 34**

(85) Commencement of national phase: **21.10.2009**

(86) PCT application:
EP 2008/053335 (19.03.2008)

(87) PCT publication:
WO 2008/113839 (25.09.2008)

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):

**GANTENBAJN Daniehl' (CH),
ShELKOPF Joakhim (CH),
GEJN Patrik A. S. (CH)**

(73) Proprietor(s):

OMIA DEVELOPMENT AG (CH)

(54) METHOD OF REMOVING RESIN

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: natural calcium carbonate with an activated surface or an aqueous suspension containing natural calcium carbonate with an activated surface with pH higher than 6.0, measured at 20°C, is added to the medium. The natural calcium carbonate with an

activated surface is a product of reaction of natural calcium carbonate with carbon dioxide and one or more acids.

EFFECT: improved removal of resin from aqueous medium.

25 cl, 5 dwg, 1 tbl

Настоящее изобретение относится к способу очистки от смолы, к применению карбоната кальция с активированной поверхностью для очистки от смолы, а также к комбинации карбоната кальция с активированной поверхностью и талька и к композиту карбоната кальция с активированной поверхностью и смолы, необязательно включающему тальк.

В бумажной промышленности очень часто возникает "проблема смолы", которая главным образом заключается в отложении органических липких веществ, поступающих из водной суспензии, или на оборудовании бумажного производства, или непосредственно в виде пятен на бумажном полотне.

Основной источник волокон в бумажном производстве - древесина, которую восстанавливают до составляющих ее волокон при получении древесной массы путем объединения методов размола, тепловой и химической обработки. Во время этого процесса природная смола, содержащаяся в древесине, высвобождается в техническую воду в виде микроскопических капель. Эти капли называют смолой. Проблемы возникают, когда в исходной эмульсии коллоидная смола дестабилизируется и осаждается на поверхности мокрых частей оборудования бумажной фабрики, при этом частицы могут образовать агломераты, которые в конечном счете отделяются и проявляются как видимые пятна на бумаге с цветом от желтого до черного.

Химический состав смолы в общем случае включает четыре класса липофильных компонентов: i) жиры и жирные кислоты, ii) стеариловые сложные эфиры и стеринны, iii) терпеноиды и iv) воски. Химический состав зависит от источника волокон, например вида дерева, и его сезона сбора, в который взят образец. Эти липофильные соединения смолы могут быть стабилизированы в присутствии лигносульфонатов и полисахаридов.

Образование смолы может быть описано по существу как развитие трех основных механизмов. Первый, механический, путь заключается в образовании органической пленки веществ, которая может быть прозрачной или пропускающей свет. Ее толщина зависит от концентрации, и для формирования пленки необходима затравка. Этот тип смолы по механизму формирования называют пленочным. Второй тип смолы - такая, которая способна сгущаться и образует капли диаметром от 0,1-1,0 мкм, и, таким образом, называется шаровидной смолой. Третий тип формирования смолы обычно заключается в агломерировании, или образовании шариков смолы, и часто наблюдается в системах с серьезной проблемой отложения смолы. Диаметр образующихся шариков составляет от 1 до 120 мкм. В пленочном или шарообразном состоянии смола в общем случае не вызывает проблемы, но при образовании агломератов начинают возникать проблемы с качеством бумаги.

Смолистые свойства древесины сильно зависят от сезона, свежести древесной щепы и вида обработки древесины. Ситуация может быть трудной, так как самая высокая липкость обычно проявляется в промежуточном состоянии между жидким и твердым состоянием. На эти характеристики влияет температура, наличие других веществ, таких как масла и смолы, и pH. Ионы твердости, кальций и особенно магний, часто связывают с высокими уровнями липкости. Полимеризация древесной смолы может сместить температуру стеклования, таким образом, максимальная липкость также смещается к более высокой температуре.

Сегодня все в большей степени pH при бумажном производстве либо нейтральный, либо слабощелочной, таким образом, удаление смолы больше не является автоматическим результатом использования квасцов, и другие адсорбенты, такие как тальк, играют даже более важную роль при борьбе с ней. Увеличение pH до

псевдонейтрального значения - возрастающая тенденция в случае механической бумаги, и, таким образом, изучение процесса удаления смолы в таких условиях приобретает большую важность. Кроме того, механическая древесная масса переносит намного больше растворенного и коллоидного вещества, чем химическая
5 древесная масса и переработанная древесная масса.

Считается, что тальк является эффективным средством борьбы с отложением смолы, и в недавних исследованиях предполагается, что тальк посредством уменьшения липкости борется с постепенным отложением. Однако механизм
10 воздействия талька при контроле смолы точно не установлен. Предполагается, что тальк уменьшает липкость или клейкость смолоподобных веществ с тем, чтобы они в меньшей степени образовали агломераты или отложения на оборудовании бумажного производства или создавали пятна на продукте. Кроме того, тальк уменьшает
15 липкость уже осажденных веществ, и дальнейшее накопление липких веществ на этих поверхностях замедляется. Таким образом, важно добавить достаточное количество талька для полного сокращения липкости поверхностей системы.

Однако проблема использования талька заключается в том, что при недостаточном количестве талька он может включаться в отложения и агломераты липких
20 материалов. Кроме того, тальк, как известно, по существу адсорбирует неполярные вещества.

Поэтому существует давняя потребность в альтернативных материалах, обладающих улучшенными характеристиками по сравнению с тальком и которые также адсорбируют полярные и заряженные вещества.

Вышеуказанная задача решается способом очистки водной среды от смолы, где природный карбонат кальция с активированной поверхностью или водную суспензию, включающую карбонат кальция с активированной поверхностью (SRCC), с рН
25 большим чем 6,0, измеренным при 20°C, добавляют к среде, где карбонат кальция с активированной поверхностью представляет собой продукт реакции природного
30 карбоната кальция с диоксидом углерода и одной или более кислотами.

Природный карбонат кальция с активированной поверхностью, используемый в способе по настоящему изобретению, получен реакцией природного карбоната кальция с кислотой и с диоксидом углерода, где диоксид углерода формируется *in situ*
35 при обработке кислотой и/или поступает из внешнего источника.

Предпочтительно природный карбонат кальция выбирается из группы, включающей мрамор, мел, кальцит, доломит, известняк и их смеси.

В предпочтительном варианте выполнения природный карбонат кальция
40 представляет собой основание до обработки кислотой и диоксидом углерода. Стадия дробления может быть выполнена на любом обычном перемалывающем устройстве, таком как мельница, известная специалисту в данной области.

Предпочтительно природный карбонат кальция с активированной поверхностью, используемый в способе по настоящему изобретению, приготовлен в форме водной
45 суспензии с рН, измеренным при 20°C, составляющим больше чем 6,0, предпочтительно больше чем 6,5, более предпочтительно больше чем 7,0, даже более предпочтительно больше чем 7,5. Как будет раскрываться ниже, природный карбонат кальция с активированной поверхностью может быть введен в контакт с водной
50 средой посредством добавления указанной водной суспензии. Также возможно изменить рН водной суспензии до добавления к водной среде, например, разбавлением водой. Альтернативно водную суспензию можно высушить, и тогда природный карбонат кальция с активированной поверхностью, добавляемый к воде, будет

находиться в форме порошка или в форме гранул. Другими словами, увеличение значения рН до больше чем 6,0 после обработки кислотой и диоксидом углерода необходимо для обеспечения карбоната кальция с активированной поверхностью, имеющего описанные здесь полезные адсорбционные свойства.

5 В предпочтительном способе получения водной суспензии природный карбонат кальция, необязательно тонко измельченный размалыванием, суспендируют в воде. Предпочтительно содержание природного карбоната кальция в жидкой массе находится в диапазоне от 1 вес.% до 80 вес.%, более предпочтительно от 3 вес.% до 60
10 вес.% и даже более предпочтительно от 5 вес.% до 40 вес.% от веса жидкой массы.

На следующей стадии добавляют кислоту к водной суспензии, содержащей природный карбонат кальция. Предпочтительно рКа кислоты при 25°C составляет 2,5 или меньше. Если рКа при 25°C составляет 0 или меньше, кислоту предпочтительно
15 выбирают из серной кислоты, соляной кислоты или их смесей. Если рКа при 25°C составляет от 0 до 2,5, то кислоту предпочтительно выбирают из H₂SO₃, HSO₄⁻, H₃PO₄, щавелевой кислоты или их смеси.

Одна или более кислот могут быть добавлены к суспензии в виде концентрированных растворов или разбавленных растворов. Предпочтительно
20 мольное отношение кислоты к природному карбонату кальция составляет от 0,05 до 4, более предпочтительно от 0,1 до 2.

В качестве альтернативы также можно добавить кислоту в воду до суспендирования природного карбоната кальция.

25 На следующей стадии природный карбонат кальция обрабатывают диоксидом углерода. Если используют сильную кислоту, такую как серная кислота или соляная кислота, для кислотной обработки природного карбоната кальция, то диоксид углерода образуется самопроизвольно. Альтернативно или дополнительно диоксид углерода можно подавать из внешнего источника.

30 Кислотная обработка и обработка диоксидом углерода могут быть выполнены одновременно, что имеет место при использовании сильной кислоты. Также возможно выполнить сначала кислотную обработку, например, кислотой средней силы, имеющей рКа в диапазоне от 0 до 2,5, с последующей обработкой диоксидом углерода, поступающим из внешнего источника.

35 Предпочтительно концентрация газообразного диоксида углерода на суспензии, в терминах объема, таким образом, что отношение (объем суспензии): (объем газообразного СО₂) от 1:0,05 к 1:20, даже более предпочтительно 1:0,05 к 1:5.

40 В предпочтительном варианте выполнения стадия кислотной обработки и/или стадия обработки диоксидом углерода повторяются по меньшей мере один раз, более предпочтительно несколько раз.

После кислотной обработки и обработки диоксидом углерода рН водной суспензии, измеренный при 20°C, самопроизвольно достигает значения больше чем 6,0, предпочтительно больше чем 6,5, более предпочтительно больше чем 7,0, даже более
45 предпочтительно больше чем 7,5, таким образом образуется природный карбонат кальция с активированной поверхностью в водной суспензии, имеющей рН больше чем 6,0, предпочтительно больше чем 6,5, более предпочтительно больше чем 7,0, даже более предпочтительно больше чем 7,5. Если водная суспензия достигает
50 равновесного состояния, то рН составляет больше 7. рН, больший чем 6,0, может быть достигнут без добавления основания при перемешивании водной суспензии в течение достаточного интервала времени, предпочтительно от 1 часа до 10 часов, более предпочтительно от 1 до 5 часов.

Альтернативно до достижения равновесного состояния, которое наступает при рН более чем 7, рН водной суспензии может быть увеличен до значения больше 6 при добавлении основания после обработки диоксидом углерода. Может быть использовано любое обычное основание, такое как гидроксид натрия или гидроксид калия.

В соответствии со стадиями способа, описанными выше, а именно: кислотная обработка, обработка диоксидом углерода и предпочтительно регулирование рН - образуется природный карбонат кальция с активированной поверхностью, имеющий хорошие адсорбционные свойства для некоторых видов смолы.

Более подробно получение природного карбоната кальция с активированной поверхностью раскрыто в WO 00/39222 и US 2004/0020410 A1, где природный карбонат кальция с активированной поверхностью раскрывается как наполнитель для получения бумаги, содержание этих документов включено в настоящую заявку.

В предпочтительном варианте получения природного карбоната кальция с активированной поверхностью природный карбонат кальция вступает в реакцию с кислотой и/или диоксидом углерода в присутствии по меньшей мере одного соединения, выбранного из группы, состоящей из силиката, оксида кремния, гидроксида алюминия, щелочноземельного алюмината, такого как алюминат натрия или калия, оксид магния или их смеси. Предпочтительно по меньшей мере один силикат выбирается из силиката алюминия, кальция силиката или силиката щелочноземельных металлов. Эти компоненты могут быть добавлены в водную суспензию, включающую природный карбонат кальция перед добавлением кислоты и/или диоксида углерода. Альтернативно компоненты: силикат и/или оксид кремния, и/или гидроксид алюминия, и/или щелочноземельный алюминат, и/или оксид магния - могут быть добавлены в водную суспензию природного карбоната кальция, даже если реакция природного карбоната кальция с кислотой и диоксидом углерода уже началась. Более подробно получение природного карбоната кальция с активированной поверхностью в присутствии по меньшей мере одного из компонентов: силиката и/или оксида кремния, и/или гидроксида алюминия, и/или щелочноземельного алюмината - раскрыты в WO 2004/083316, содержание этого документа включено в настоящую заявку.

Природный карбонат кальция с активированной поверхностью может храниться в виде суспензии, необязательно дополнительно стабилизированной диспергирующим агентом. Могут быть использованы обычные диспергирующие агенты, известные специалисту в данной области. Предпочтительным диспергирующим агентом является полиакриловая кислота.

Альтернативно водная суспензия, описанная выше, может быть высушена, получая таким образом природный карбонат кальция с активированной поверхностью в форме гранул или порошка.

В предпочтительном варианте выполнения природный карбонат кальция с активированной поверхностью имеет удельную поверхность от $5 \text{ м}^2/\text{г}$ до $200 \text{ м}^2/\text{г}$, более предпочтительно от $20 \text{ м}^2/\text{г}$ до $80 \text{ м}^2/\text{г}$ и даже более предпочтительно от $30 \text{ м}^2/\text{г}$ до $60 \text{ м}^2/\text{г}$, измеренную с использованием азота и методики БЭТ в соответствии с ISO 9277.

Кроме того, предпочтительно, чтобы средний диаметр частиц природного карбоната кальция с активированной поверхностью составлял от 0,1 до 50 мкм, более предпочтительно от 0,5 до 25 мкм, даже более предпочтительно от 1 до 10 мкм, измеренный по методу седиментации. Метод седиментации представляет собой анализ

седиментационного поведения в гравиметрическом поле. Измерение выполняют на Sedigraph™ 5100 от Micromeritics Instrument Corporation. Метод и прибор известны специалисту в данной области и обычно используются для определения размера частиц наполнителей и пигментов. Измерения выполняют в водном растворе 0,1 вес.% $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Образцы диспергируют, используя высокоскоростную и ультразвуковую мешалку.

В предпочтительном варианте выполнения удельная поверхность природного карбоната кальция с активированной поверхностью находится в диапазоне от 15 до 200 м²/г и средний диаметр частиц находится в диапазоне от 0,1 до 50 мкм. Более предпочтительно удельная поверхность - в диапазоне от 20 до 80 м²/г, и средний диаметр частиц - в диапазоне от 0,5 до 25 мкм. Даже более предпочтительно удельная поверхность - в диапазоне от 30 до 60 м²/г и средний диаметр частиц - в диапазоне от 0,7 до 7 мкм.

В способе по настоящему изобретению природный карбонат кальция с активированной поверхностью добавляют к водной среде, содержащей смолу, используя любые обычные средства подачи, известные специалисту в данной области. Природный карбонат кальция с активированной поверхностью может быть добавлен в форме водной суспензии, например суспензии, описанной выше. Альтернативно он может быть добавлен в твердой форме, например в форме гранул или порошка или в форме брикетов. В рамках настоящего изобретения также обеспечивается неподвижная фаза, включающая природный карбонат кальция с активированной поверхностью, а водная среда пропускается через указанную неподвижную фазу. Более подробно этот процесс будет раскрываться ниже.

В предпочтительном варианте выполнения рН водной среды, содержащей смолу, доводится до значения, составляющего более чем 6,0, более предпочтительно более чем 6,5 и даже более предпочтительно более чем 7,0, до добавления природного карбоната кальция с активированной поверхностью.

Предпочтительно природный карбонат кальция с активированной поверхностью суспендируется в водной среде, например, посредством перемешивающих средств. Количество природного карбоната кальция с активированной поверхностью зависит от типа виды или типа адсорбируемой смолы. Предпочтительно добавляется в количестве, составляющем 0,05-25 вес.%, более предпочтительно 0,25-10 вес.% и наиболее предпочтительно 0,5-2 вес.% по весу высушенных в печи (100°С) волокон.

В способе по настоящему изобретению природный карбонат кальция с активированной поверхностью добавляют к водной среде, содержащей смолу, такую как механическая древесная масса, например измельченная молотая древесина, ТМР (термомеханическая древесная масса), или хемотермомеханическая древесная масса (СТМР), а также химическая древесная масса, например крафт-масса или сульфатная древесная масса, или переработанная древесная масса, используемая в бумажном производстве.

Древесная масса, содержащая смолу, которая может использоваться в способе по настоящему изобретению, в частности, может быть получена из древесной массы, которая является обычным материалом для производства бумаги. Древесная масса в общем случае поступает от деревьев мягкой древесины, таких как канадская ель, сосна, пихта, лиственница и болиголов, а также и из некоторых деревьев твердой древесины, таких как эвкалипт и береза.

Смола, которая может быть удалена в соответствии с настоящим изобретением, может включать такие продукты, как жиры и жирные кислоты, стеариловые сложные

эффиры и стерины, терпеноиды и воски. Химический состав зависит от источника волокна, такого как вид дерева, и сезона сбора, в который получен образец.

Необязательно к обрабатываемому образцу воды могут быть добавлены добавки. Они могут включать компоненты для регулировки pH.

В предпочтительном варианте выполнения природный карбонат кальция с неактивированной поверхностью, как описано выше, также может быть добавлен.

Было установлено, что комбинация ионных/полярных адсорбционных свойств природного карбоната кальция с активированной поверхностью с преобладающими липофильными свойствами талька не только обеспечивает дополнительные преимущества, но и синергетический эффект в отношении адсорбции смолы.

Не основываясь на какой-либо теории, полагают, что адсорбция коллоидной смолы зависит от относительных ролей поверхностной морфологии и размера частиц в отношении химии поверхностных явлений как самих минеральных частиц, так и их избирательной адсорбции, зависящей от поверхностной химии смолы.

Основным свойством SRCC является его способность адсорбировать широкий диапазон заряженных веществ, таких как омыленные сложные эфиры и т.д., с относительно высокой площадью поверхности по отношению к пористости, что поддерживает предположение, что часть смолы, как отдельно, так и на смешанной поверхности, проявляет кулоновское взаимодействие. Гипотеза смешанных полярных и неполярных поверхностных энергий смолы подтверждается адсорбционной синергией при использовании SRCC в комбинации с тальком.

Поэтому в особенно предпочтительном варианте выполнения изобретения по настоящему изобретению дополнительно в водную среду, содержащую смолу, добавляется тальк.

Тальк, который может быть использован в настоящем изобретении, является любым коммерчески доступным тальком, таким как, например тальк от Sotkamo (Finland), Three Springs (Australia), Haicheng (China), от Alpes (Germany), Florence (Italy), Tyrol (Austria), Shetland (Scotland), Transvaal (South Africa), Appalachians, California, Vermont и Texas (USA).

В зависимости от происхождения необработанного талька он может содержать некоторые примеси, такие как хлорит, доломит и магнезит, амфибол, биотит, оливин, пироксен, кварц и серпентин.

В предпочтительном тальке, используемом в настоящем изобретении, содержание чистого талька составляет >90 вес.%, например >95 вес.% или >97 вес.% и до >100 вес.%.

d_{50} частиц талька, используемых в настоящем изобретении, измеренный методом седиментации, как описано выше, может находиться в диапазоне от 0,1 до 50 мкм, например от 0,2 до 40 мкм, предпочтительно от 0,3 до 30 мкм, более предпочтительно от 0,4 до 20 мкм, в частности от 0,5 до 10 мкм, например 1, 4 или 7 мкм.

Удельная площадь поверхности талька может составлять от 3 до 100 г/м², предпочтительно от 7 г/м² до 80 г/м², более предпочтительно от 9 г/м² до 60 г/м², например 51 г/м², в частности между 10 и 50 г/м², например 30 г/м².

Предпочтительно тальк суспендируют вместе с карбонатом кальция с активированной поверхностью в водной среде, содержащей тальк, например, обычными средствами перемешивания. Количество талька зависит от типа или вида адсорбированной смолы. Предпочтительно добавляют в количестве от 0,05 до 25 вес.%, более предпочтительно от 0,25 до 10 вес.% и наиболее предпочтительно от 0,5 до 2 вес.% по весу на высушенных в печи (100°C) волокон.

Проявление синергетического эффекта смеси SRCC/тальк наблюдают, когда положительные значения адсорбции смолы больше, чем значения при добавлении чистых минералов по отдельности.

5 Проявление синергизма зависит от удельной площади поверхности компонентов и состава смолы. Соотношения, при которых проявляется синергизм, могут быть легко определены путем проведения конечного ряда опытов с различными соотношениями, как подробно описано в примерах.

10 После завершения адсорбции композиты природного карбоната кальция с активированной поверхностью, смолы и, необязательно, талька могут быть выделены из водной среды обычными средствами разделения, известными специалисту в данной области, такими как седиментация и фильтрация.

15 В дополнительном варианте очищаемую жидкость предпочтительно пропускают через проницаемый фильтр, включающий природный карбонат кальция с активированной поверхностью и который задерживает посредством исключения по размеру примеси на поверхности фильтра, при этом жидкость проходит самотеком и/или под вакуумом, и/или под давлением. Этот способ называют "поверхностной фильтрацией".

20 В соответствии с другой предпочтительной методикой, известной как объемная фильтрация, где фильтровальная система, включает извилистые протоки с различными диаметром и формой, которые удерживают примеси посредством молекулярных и/или электрических сил, адсорбируя примеси на природном карбонате кальция с активированной поверхностью, который находится в указанных путях, и/или методом
25 исключения по размеру, удерживая загрязняющие частицы, если они являются слишком большими, чтобы пройти через всю толщину слоя фильтра.

30 Дополнительно методы объемной и поверхностной фильтрации могут быть объединены путем размещения слоя объемной фильтрации на поверхностном фильтре; эта конфигурация дает преимущество, поскольку те частицы, которые могли бы блокировать поры поверхностного фильтра, остаются в слое объемного фильтра.

35 Один из вариантов размещения слоя объемной фильтрации на поверхностном фильтре заключается в суспендировании флокулирующих веществ в фильтруемой жидкости с тем, чтобы осадить все или часть примесей, образуя слой осадка на поверхностном фильтре, таким образом формируя слой объемной фильтрации. Этот прием известен как аллювиальная фильтровальная система. Необязательно, исходный слой объемной фильтрации может быть предварительно нанесен на поверхностный
40 фильтр до начала аллювиальной фильтрации.

45 Благодаря превосходным результатам карбоната кальция с активированной поверхностью в контроле смолы, как определено выше, дополнительный аспект по настоящему изобретению заключается в его применении для борьбы со смолой, а также его применении в комбинации с тальком, как определено выше, с обеспечением синергетического эффекта.

50 Последний особенно важен в случае гетерогенной смолы, когда должно быть удалено много различных веществ. В таких случаях применение соответствующим образом выбранной комбинации карбоната кальция с активированной поверхностью и талька, как описано в примерах, может обеспечить преимущество по сравнению с использованием различных компонентов по отдельности.

Поэтому также комбинация карбоната кальция с активированной поверхностью и талька, как определено выше, является дополнительным аспектом по настоящему изобретению.

Наконец, композиты карбоната кальция с активированной поверхностью, как определено выше, и смолы, адсорбированной на нем, являются дополнительным аспектом изобретения, необязательно, также включают тальк, как определено выше.

5 В примерах не только показана эффективность карбоната кальция с активированной поверхностью, но также и синергизм, проявляющийся между карбонатом кальция с активированной поверхностью и тальком. Кроме того, исследовали полученный рН. Увеличение рН указывает, что больше сложных эфиров омыляется, что приводит к большему количеству анионных соединений. Кроме того, 10 было установлено, что количество катионов остается одинаковым при уменьшенном SCD (проточный детектор эквивалентности), что указывает, что SRCC адсорбирует анионные вещества. Тогда как в случае использования талька SCD остается на том же уровне, что показывает, что тальк в основном адсорбирует незаряженные виды.

15 Следующие фигуры, примеры и тесты иллюстрируют настоящее изобретение, но никоим образом не предназначены для ограничения изобретения.

Описание фигур

20 На фигуре 1 показано SEM изображение талька с низкой удельной площадью поверхности.

На фигуре 2 показаны значения мутности для верхней жидкой фазы TMP фильтрата, TMP фильтрата, обработанного только FT-LSSA или SRCC, и или FT-LSSA, или SRCC после обработки FT-LSSA.

25 На фигуре 3 показаны значения COD для верхней жидкой фазы TMP фильтрата, обработанного только FT-LSSA или SRCC, и или FT-LSSA, или SRCC после обработки FT-LSSA.

30 На фигуре 4 показаны гравиметрические значения для верхней жидкой фазы TMP фильтрата, обработанного только FT-LSSA или SRCC, и или FT-LSSA, или SRCC после обработки FT-LSSA.

35 На фигуре 5 показаны данные термогравиметрического анализа, выраженные как потеря массы % нижней осажденной минеральной фазы TMP фильтрата, обработанного только FT-LSSA или SRCC, и или FT-LSSA, или SRCC с после обработки FT-LSSA.

ПРИМЕРЫ

A. Материалы

1. Природный карбонат кальция с активированной поверхностью (SRCC)

40 Готовили суспензию с приблизительно 20 вес.% по весу сухого тонкоизмельченного природного карбоната кальция из Omeu, Франция. Затем в сформированную таким образом жидкую массу медленно добавляли фосфорную кислоту при температуре приблизительно 55°C.

45 Удельная площадь поверхности по БЭТ полученной жидкой массы составляла 43 м²/г в соответствии стандартом ISO 9277, и d₅₀ - приблизительно 1,5 мкм, измеренный на Sedigraph™ 5100 от Micromeritics™.

50 SEM изображение карбоната кальция с активированной поверхностью, используемого в настоящем изобретении, показано на фигуре 1, иллюстрируя его наномодифицированную поверхность, с сильно шероховатой поверхностью, распределенной по микрочастице.

2. Тальк

Порошок талька для настоящего исследования анализировали как рентгеновской флюоресценцией (XRF) [ARL 9400 Sequential XRF], так и рентгеновской

дифракцией (XRD) [frpm 5-100° 2 тета Брэгговской дифракции, используя Bruker AXS D8 Advanced XRD system с CuK α -излучением, с автоматическим отклонением щелей и линейным позиционно-чувствительным детектором. Ток трубы и напряжение составляли 50 мА и 35 кВ соответственно: размер шага составлял 0,02° 2 тета и время

5

счета 0,5 с на шаг].
Использовали сорт талька из Финляндии с низкой удельной площадью поверхности (FT-LSSA). Он содержал минералы - тальк, хлорит и магнезит. Чистота талька составляла приблизительно 97%, которая была подтверждена FT-IR [Perkin

10

Elmer Spectrum One Spectrometer] исследованием и XRF.
Его размалывали на струйной мельнице, получая удельную площадь поверхности по БЭТ - 9 м²г⁻¹ и d⁵⁰ - 2,2 мкм.

Минеральная морфология показана на фигуре 1 (FT-LSSA).

3. Древесная масса, содержащая смолу

15

6,0 кг свежей влажной пульпы (3,7 мас./мас.% твердых частиц) отбирали из принимающего сита при температуре 90°C перед стадией отбеливания (пероксидное отбеливание) на целлюлозно-бумажном комбинате в Швейцарии в январе 2006.

20

Техническая вода в месте отбора пробы циркулировала только на TMP фабрике и не должна была содержать наполнителей. Термомеханическая древесная масса, полученная таким образом и использованная как источник смолы для последующих экспериментов, состояла из 70 вес.% древесины ели, а оставшаяся часть состояла из древесины сосны и небольшой части хвои. рН образца древесной массы составлял от 6,7 до 6,8 при 25°C. Древесную массу подвергали процессу мокрого прессования

25

через фильтр с размером пор 2 мкм (фильтровальная бумага, круглая 602 ЕН).
Образец, отобранный из 5,0 литров фильтрата/щелока, полученного таким образом, исследовали под оптическим микроскопом (Olympus AX-70) на наличие волокон, которые, если присутствуют, отрицательно воздействуют и искажают

30

чистоту результатов адсорбции.
Значение дзета-потенциала фильтрата TMP, измеренное устройством PenKem 500, составляло -15 мВ. Такая анионная активность - важный фактор при подсчете адсорбционного потенциала общего заряда карбоната кальция с активированной поверхностью. Общий заряд определяли титрованием на проточном детекторе (SCD) (Mutek PCD-02), и он составлял -0,45 мкЭквг⁻¹, и полиэлектролитическое титрование фильтрата пульпы дало -2,6 мкЭквг⁻¹, где 1 Экв (эквивалент) представляет собой такую массу в граммах вещества, которая прореагировала бы с или заменила бы один грамм водорода. Ионная хроматография (Dionex DX 120 Ion-Chromatograph)

35

40

образца TMP показала следующие анионы в TMP фильтрате: SO₄²⁻ = 256 ч./млн, PO₄³⁻ = 33 ч./млн, Cl⁻ = 20 ч./млн и NO₃²⁻ = 2 ч./млн.

В. Методы

5 литров фильтрата, полученного после фильтрации на 2 мкм фильтре термомеханической древесной массы (TMP) (3,7 мас./мас.%), распределяли по стеклянным бутылкам; по 200 г фильтрата в каждую бутылку и добавляли 1 мас./мас.% талька или SRCC (жидкая масса без диспергирующих добавок 10 мас./мас.%). Затем бутылки закрывали и перемешивали в течение 2 часов. Через 2 часа перемешивания суспензию центрифугировали в течение 15 минут в центрифуге (Jouan C 312 от IG Instruments) со скоростью 3500 об/мин.

50

Собирали две фазы: верхнюю жидкую фазу и нижнюю осажденную фазу, содержащую минералы. Контрольный образец, не содержащий минералов,

использовали в качестве сравнительного. Верхнюю жидкую и нижнюю твердую фазы, полученные после центрифугирования, разделяли и анализировали в соответствии с двумя следующими методиками.

5 Верхняя жидкая фаза - гравиметрия, мутность и химическая потребность в кислороде COD.

Для выполнения гравиметрического анализа помещали 100 см³ образца верхней жидкой водной фазы в предварительно взвешенный алюминиевый мерный стакан и сушили в печи (90°C, 24 ч) для определения общего количества нелетучего остатка в водной фазе, то есть любого органического и неорганического материала, который не адсорбировался на поверхности минералов.

15 Дополнительно 45 см³ образца отбирали для исследования мутности, вызванной коллоидными частицами смолы, неотделенной минералами, на NOVASINA 155 Model NTM-S (152). Этот прибор испускает свет в ближней ИК-области спектра через оптическое волокно, где испускаемый луч рассеивается частицами суспензии. Свет, рассеянный назад на 180°, собирается параллельными оптическими волокнами в приемнике и фокусируется на фотодиод. Полученный сигнал усиливается, и демонстрируются непосредственно нефелометрические единицы мутности (NTU), 20 определенные как интенсивность света при указанной длине волны, рассеянной, уменьшенной или поглощенной суспендированными частицами, под определенным углом к падающему лучу, по сравнению с приготовленным химическим стандартом. Взаимодействие с окружающим светом устранено посредством модулированного сигнала передачи, устраняя потребность в светонепроницаемых системах образцов.

25 2 см³ образца также отбирали для проведения анализа на химическую потребность в кислороде (COD), который определяет общее содержание органики, то есть неадсорбированного органического материала. Анализ COD определяет количество кислорода, необходимое для окисления органических веществ в CO₂, и проводили 30 на Lange CSB LCK 014, диапазон 1000-10000 мг дм⁻³ с кюветкой LASA 1/plus.

Нижняя осажденная минеральная фаза - термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ выполняли на дифференциальном сканирующем термоанализаторе (SDTA 851^e) от Mettler Toledo с постоянной скоростью нагрева 20°C мин⁻¹ от 30°C до 1000°C. Потеря при нагревании отражает неминеральные 35 компоненты, содержащиеся в осадке. Результаты сравнивали с чистыми минералами для определения адсорбированных веществ.

С. РЕЗУЛЬТАТЫ

40 Было установлено, что два различных минерала проявляют различное адсорбционное поведение при удалении веществ из TMP фильтрата и по отношению к коллоидам и к другим материалам.

Однако также было обнаружено, что присутствует явное синергетическое взаимодействие между тальком с низкой удельной площадью поверхности (FT-LSSA) 45 и SRCC.

Для более подробного исследования этого эффекта был выполнен ряд экспериментов для изучения активности минералов по отдельности. Сначала TMP фильтрат обрабатывали, как описано выше, или тальком с низкой удельной 50 площадью поверхности (FT-LSSA), или SRCC. Затем выполняли вторую стадию, используя TMP, предварительно обработанный FT-LSSA, и центрифугировали в соответствии с описанной выше методикой, затем верхнюю жидкую фазу обрабатывали во второй раз или SRCC, или снова FT-LSSA.

a) pH

Как и в первой стадии, определяли pH, эквивалентность проточного детектора (SCD) и баланс натрия/кальция. Эти измерения выполняли для необработанного, используемого в качестве контроля, первично обработанного SRCC или FT-LSSA и вторично обработанного дополнительным минералом TMP фильтратов.

Полученные значения показаны в таблице.

Таблица					
1-я обработка	2-я обработка	SCD (мкЭквг ⁻¹)	pH	Ca ²⁺ [ч./млн]	Na ⁺ [ч./млн]
только TMP	-	-0,45	6,81	63	205
SRCC	-	>-0,1	7,87	61	208
FT-LSSA	-	-0,42	7,15	59	207
FT-LSSA	+ SRCC	>-0,1	8,04	61	210
FT-LSSA	+ FT-LSSA	-0,37	7,47	63	204

pH становится щелочным при обработке TMP фильтрата SRCC, и измеренные значения составляли от приблизительно 6,8 до приблизительно 7,9 после первой основной обработки. Если TMP фильтрат обрабатывали тальком с низкой удельной площадью поверхности, то pH незначительно изменялся от приблизительно 6,8 до приблизительно 7,2.

При вторичной обработке SRCC pH жидкой фазы становился снова щелочным, и значение его составило приблизительно 8,0. При дополнительной вторичной обработке FT-LSSA pH стал снова немного более щелочным, приблизительно 7,5.

Эти изменения обусловлены не только основностью SRCC, но также показывают, что были адсорбированы потенциально кислотные соединения, такие как жирные кислоты. Увеличение pH показывает, что большее количество сложных эфиров омылилось, приводя к большему количеству анионных соединений.

b) Эквивалентность по проточному детектору (SCD)

Титрованием SCD измеряют общий заряд веществ в суспензии. Было установлено, что он составляет -0,45 мкЭквг⁻¹ для TMP фильтрата.

При обработке тальком происходило только небольшое изменение этого значения. Сильный эффект проявлялся в случае обработки SRCC, при которой количество анионных веществ уменьшилось до менее чем -0,1 мкЭкв⁻¹, что превосходит эффект при использовании только SRCC и показывает лучший результат при использовании комбинации.

c) Баланс натрия/кальция

В заключение, ионный баланс для кальция и натрия существенно не изменялся, ни случайно для других ионов, таких как магний, калий, фосфат, сульфат, хлорит и нитрат. Поскольку количество катионов остается на том же уровне при уменьшенном SCD, понятно, что SRCC адсорбировал анионные вещества. Принимая во внимание, что в случае использования талька SCD остается на том же уровне, то тальк главным образом адсорбирует незаряженные вещества.

d) Влияние минералов на мутность, COD, гравиметрию и термогравиметрию

Анализ данных на фигуре 2, фигуре 3 и фигуре 4 приведен в абсолютных значениях, как соответствующие изменения контроля между первичной и вторичной обработкой, то есть после первой обработки.

Таким образом, контроль для первой обработки - TMP фильтрат (черный столбец) и контроль для второй обработки - TMP фильтрат, один раз обработанный тальком с

низкой удельной площадью поверхности (белый столбец с черными полосками). Разница между результатами обработок и контролем выражена в процентах.

Значения мутности показаны на фигуре 2. Первая обработка TMP фильтрата FT-LSSA (второго слева) подтверждает уже измеренные значения. Также обработка жидкости древесной массы (середина) SRCC подтверждает тот факт, что SRCC очень эффективен для удаления коллоидных частиц.

Второй обработкой FT-LSSA (второй справа) возможно удалить некоторые коллоидные вещества, но эффективность явно меньше, чем при первой обработке. Наконец, при обработке SRCC (справа) верхней жидкой фазы из обработанного FT-LSSA TMP фильтрата эффективность SRCC не изменяется.

Значение мутности для TMP фильтрата, который является необработанным контрольным образцом, составляет 360 NTU. При обработке TMP фильтрата FT-LSSA мутность снижалась на первой стадии обработки до 107 NTU. Такое снижение составляет 70%.

При дополнительной вторичной обработке этой предварительно обработанной FT-LSSA жидкости из древесной массы мутность снова снижалась от 107 NTU до 60 NTU. Такое снижение составляет 44%.

С другой стороны, одна обработка SRCC показывала, как прежде, высокую аффинность к коллоидным частицам. Мутность была почти устранена, снижение составило 98-99%.

При дополнительной вторичной обработке SRCC предварительно обработанной FT-LSSA жидкости из древесной массы мутность была снова фактически устранена. Такое снижение составляет 95% и указывает на синергетический эффект комбинации.

Анализ COD (фигура 3) показывает аффинность к окисляемым, главным образом органическим, соединениям, оставшимся после обработки.

Было установлено, что TMP фильтрат поглощает $4250 \text{ мг O}_2 \text{ дм}^{-3}$. При обработке жидкости FT-LSSA, значение уменьшалось до $3970 \text{ мг O}_2 \text{ дм}^{-3}$ (второй слева). Такое снижение составляет 7%.

Вторичная обработка FT-LSSA не влияла на COD.

SRCC проявлял также сильную аффинность к органическим соединениям. Определили только $2230 \text{ мг O}_2 \text{ дм}^{-3}$ после обработки только SRCC. Такое значительное снижение составляет 48%.

Если предварительно обработанная FT-LSSA жидкость из древесной массы затем обрабатывается SRCC, то удаляется незначительное количество органических соединений. Значение уменьшалось с 3970 до $3390 \text{ мг O}_2 \text{ дм}^{-3}$, что составляет сокращение на 15%.

На фигуре 4 показаны результаты гравиметрического анализа, выраженные в мг остатка на 100 см^3 верхней жидкой фазы после центрифугирования.

Для TMP фильтрата значение составило 348 мг на 100 см^3 . Обработка FT-LSSA сократила остаток до 310 мг на 100 см^3 , что составляет сокращение на 11%.

Остаток был снова уменьшен при дополнительной обработке жидкости FT-LSSA до 290 мг на 100 см^3 . Такое снижение составляет 7%.

При обработке SRCC TMP фильтрата остаток составил 280 мг дм^{-3} , что составляет сокращение на 20%.

После предварительной обработки FT-LSSA с последующей обработкой SRCC гравиметрический анализ остатка в верхней жидкой фазе показал значение 271 мг

дм⁻³. Такое снижение составляет 12,5%.

Наконец, для проверки других результатов был проведен термогравиметрический анализ, результаты которого показаны на фигуре 5, где потеря вещества соответствующего минерала после одной обработки показана черным столбцом, а вторичная обработка каждым минералом с предварительной обработкой тальком показана как светло-серый столбец. Здесь левый черный столбец показывает результат после одной обработки LSSA. Правый столбец иллюстрирует результат после одной обработки SRCC. Левый серый столбец относится к результатам после первой обработки LSSA и второй обработки LSSA, тогда как правый серый столбец иллюстрирует результат первой обработки LSSA и второй обработки SRCC.

Остаток талька с низкой удельной площадью поверхности (левый черный столбец) после центрифугирования показывает 2% потерю летучих веществ при нагревании до 1000°C.

Если предварительно обработанный образец повторно обрабатывали FT-LSSA (левый серый столбец), то наблюдали снижение только на дополнительные 1,1%. SRCC адсорбировал 2,3% вещества на поверхности (правый черный столбец). Предварительно обработанный FT-LSSA TMP фильтрат, обработанный дополнительно SRCC, показал, что только 1,3% вещества адсорбируется на остатке SRCC (правый серый столбец).

Таким образом, эффективная очистка образца от частиц веществ лучше происходит в случае использования SRCC, тогда как тальк лучше захватывает органический материал, такой как тонкоизмельченная коллоидная смола.

Следовательно, карбонат кальция с активированной поверхностью, как было продемонстрировано, быстро адсорбирует смолу из окружающей среды бумажного производства. Обычный тальк, используемый для удаления смолы, как оказалось, имеет недостаточную удельную площадь поверхности, чтобы справиться со всеми возможными составляющими жидкости от древесной массы. Кроме того, предварительное использование талька для липофильных компонентов подразумевает, что кулоновское взаимодействие является фактически несуществующим. Карбонат кальция с активированной поверхностью или комбинация полярного карбоната кальция с активированной поверхностью с неполярным тальком обеспечивают возможность синергетической обработки водных систем, таких как древесная смола в TMP.

Формула изобретения

1. Способ очистки водной среды от смолы, где природный карбонат кальция с активированной поверхностью или водную суспензию, включающую природный карбонат кальция с активированной поверхностью, с рН больше 6,0, измеренным при 20°C, добавляют в среду, где природный карбонат кальция с активированной поверхностью представляет собой продукт реакции природного карбоната кальция с диоксидом углерода и одной или более кислотами.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что природный карбонат кальция с активированной поверхностью приготовлен как водная суспензия с рН больше чем 6,5, предпочтительно больше чем 7,0 и наиболее предпочтительно 7,5, измеренным при 20°C.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что природный карбонат кальция выбирается из группы, включающей мрамор, кальцит, мел и доломит, известняк и их смеси.

4. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что рКа кислоты составляет 2,5 или меньше при 25°C.

5 5. Способ по п.4, отличающийся тем, что кислоты выбираются из группы, включающей соляную кислоту, серную кислоту, сернистую кислоту, гидросульфат, фосфорную кислоту, щавелевую кислоту и их смеси.

6. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что природный карбонат кальция вступает в реакцию с кислотой и/или диоксидом углерода в присутствии по меньшей мере одного силиката и/или оксида кремния, гидроксида алюминия, алюмината
10 щелочноземельных металлов, оксида магния или их смесей.

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что по меньшей мере один силикат выбирается из группы, включающей силикат алюминия, кальция силикат и силикат щелочного металла.

8. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что удельная поверхность природного карбоната кальция с активированной поверхностью составляет от 5 м²/г до 200 м²/г, предпочтительно от 20 м²/г до 80 м²/г и более предпочтительно от 30 м²/г до 60 м²/г, измеренная с использованием азота и метода БЕТ в соответствии с ISO 9277.

9. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что средний диаметр частиц d₅₀
15 природного карбоната кальция с активированной поверхностью составляет от 0,1 до 50 мкм, предпочтительно от 0,5 до 25 мкм, более предпочтительно от 0,8 до 20 мкм, в частности от 1 до 10, например от 4 до 7 мкм измеренный методом седиментации.

10. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что водная суспензия природного карбонат кальция с активированной поверхностью стабилизирована одним или более
25 диспергирующими агентами.

11. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что природный карбонат кальция с активированной поверхностью используют в форме порошка и/или гранул.

12. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что природный карбонат кальция с активированной поверхностью добавлен в количестве 0,05-25 вес.%, более
30 предпочтительно 0,25-10 вес.% и наиболее предпочтительно 0,5-2 вес.% по весу волокон, высушенных в печи (100°C).

13. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что рН водной среды, содержащей смолу доводится до значения более 6, более предпочтительно более 6,5, более
35 предпочтительно более 7, перед добавлением природного карбонат кальция с активированной поверхностью.

14. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что среда, содержащая смолу, выбирается из группы, включающей механическую древесную массу, например
40 измельченную древесину, ТМР (термомеханическая древесная масса) или хемотермомеханическую древесную массу (СТМР), а также химическую древесную массу, например, крафт-массу или сульфатную древесную массу, или переработанную древесную массу, используемую в бумажном производстве.

15. Способ по п.1, отличающийся тем, что дополнительно добавляют тальк к среде,
45 содержащей смолу.

16. Способ по п.15, отличающийся тем, что чистота талька составляет более 90 вес.%, например, более 95 вес.% или более 97 вес.% и до 100 вес.%.

17. Способ по любому из пп.15 или 16, отличающийся тем, что d₅₀ частиц талька
50 составляет от 0,1 до 50 мкм, например от 0,2 до 40 мкм, предпочтительно от 0,3 до 30 мкм, более предпочтительно от 0,4 до 20 мкм, в частности от 0,5 до 10 мкм, например 1, 4 или 7 мкм, измеренный седиментационным методом.

18. Способ по п.15 или 16, отличающийся тем, что удельная площадь поверхности

талька составляет между 3 и 100 г/м², предпочтительно, между 7 г/м² и 80 г/м², более предпочтительно между 9 г/м² и 60 г/м², например 51 г/м², в частности между 10 и 50 г/м², например 30 г/м².

5 19. Способ по любому из пп.15 и 16, отличающийся тем, что тальк добавляют в количестве 0,05-25 вес.%, более предпочтительно 0,25-10 вес.% и наиболее предпочтительно 0,5-2 вес.% по весу высушенных в печи (100°С) волокон.

10 20. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что очищаемая вода, вводится в контакт с природным карбонатом кальция с активированной поверхностью посредством поверхностной фильтрации, объемной фильтрации и/или аллювиальной фильтрации.

21. Применение природного карбоната кальция с активированной поверхностью, как определено в одном из пп.1-14, для очистки от смолы.

15 22. Применение по п.20, отличающееся тем, что природный карбонат кальция с активированной поверхностью используют в комбинации с тальком, как определено в одном из пп.15-19.

20 23. Комбинация природного карбоната кальция с активированной поверхностью, как определено в любом из пп.1-14, и талька, как определено в любом из пп.15-19, для очистки от смолы.

24. Композит природного карбоната кальция с активированной поверхностью, как определено в любом из пп.1-14, и смолы, удаленной из водной среды.

25 25. Композит по п.24, дополнительно включающий тальк, как определено в любом из пп.15-19.

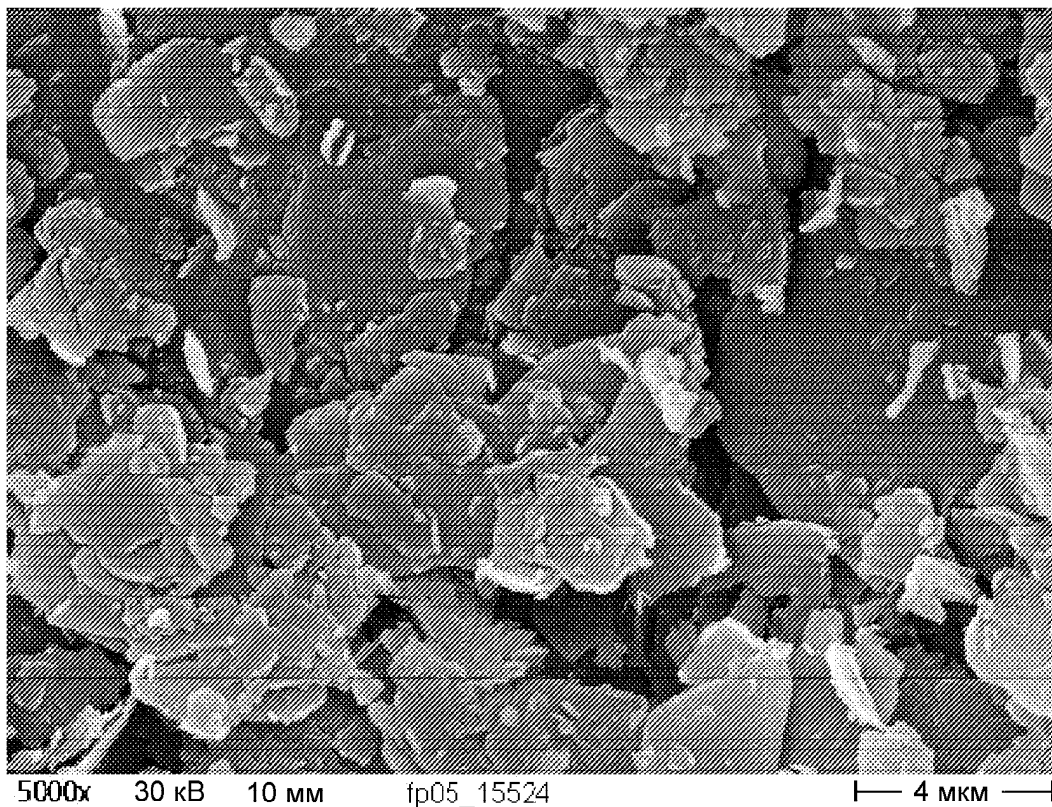
30

35

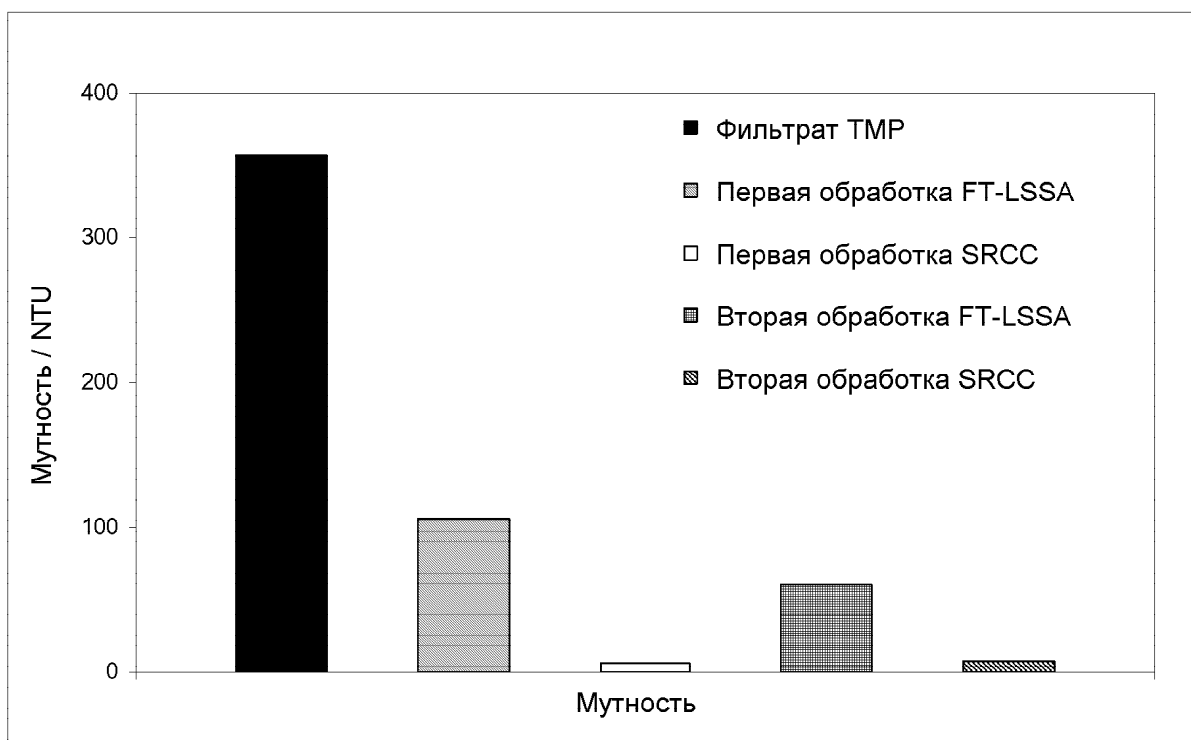
40

45

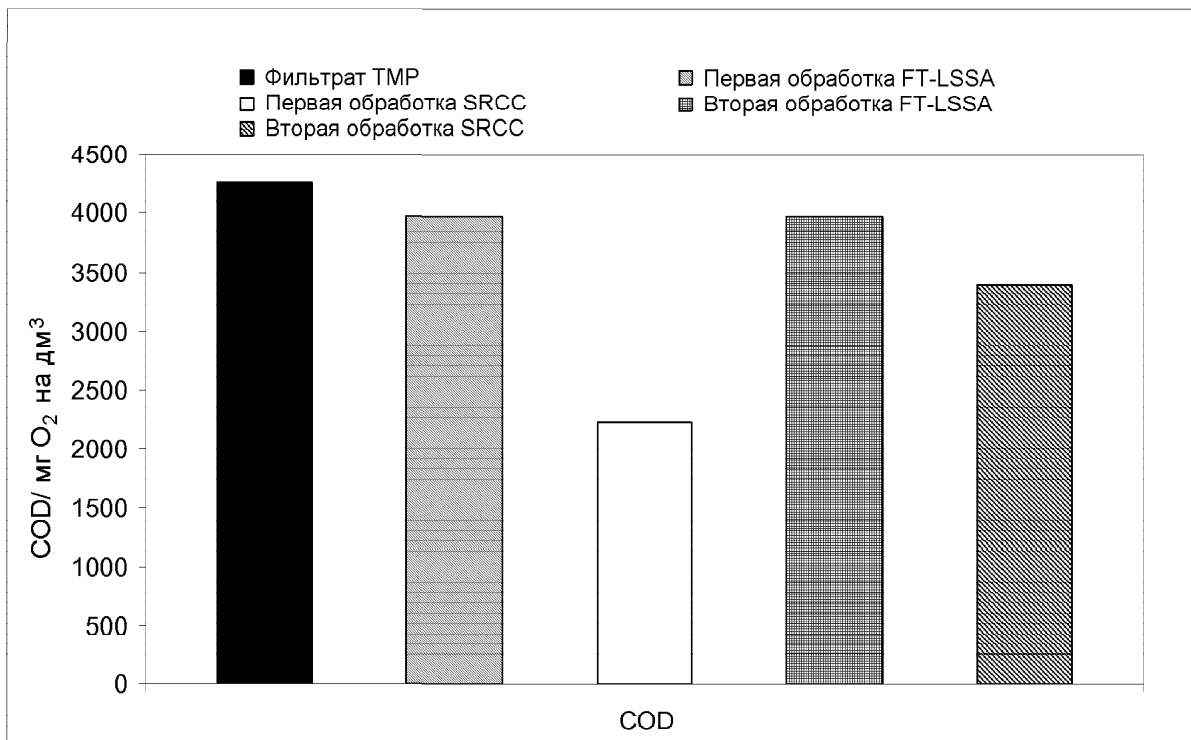
50



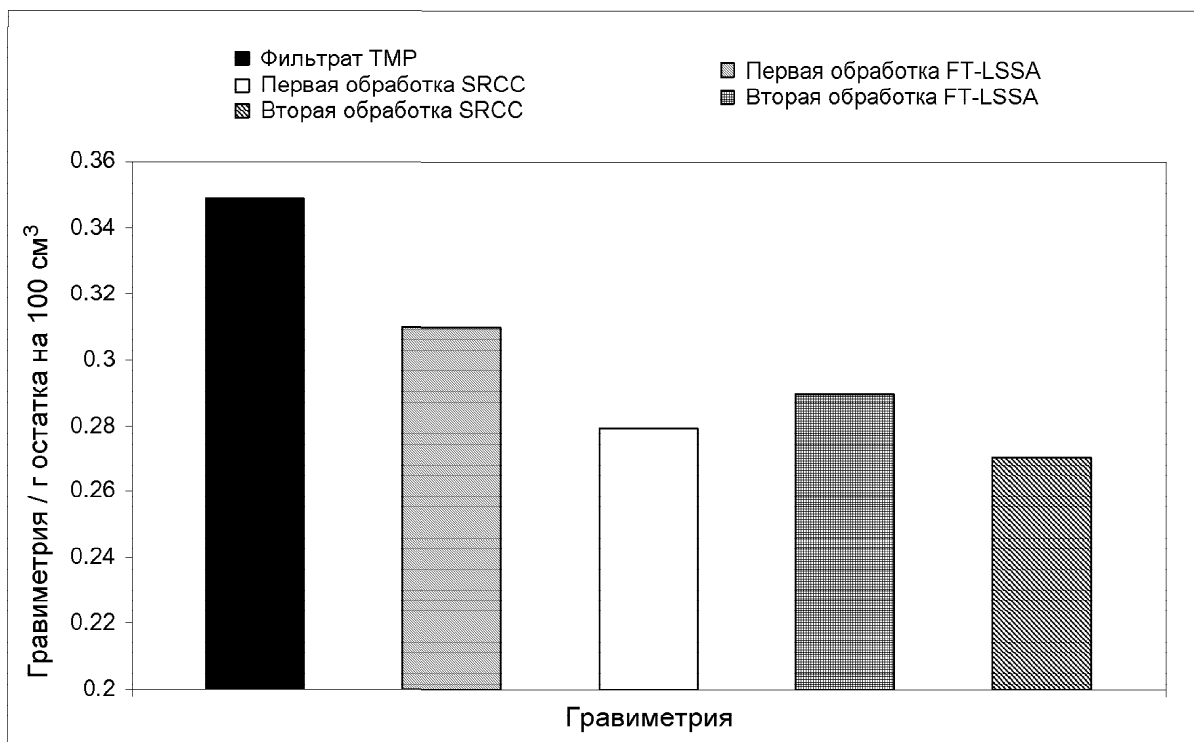
ФИГ. 1



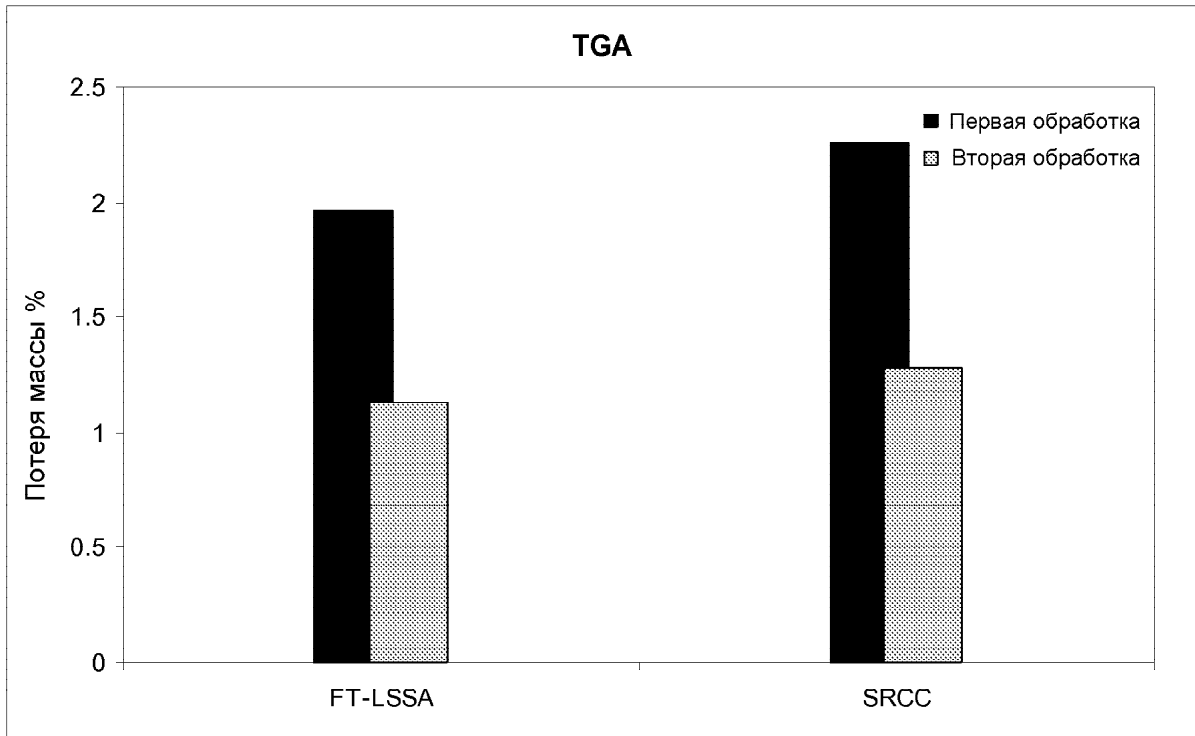
ФИГ. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5